

CM 2596 M



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

0 079 540
A2

⑯

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: 82110194.6

⑯ Int. Cl.³: A 61 K 7/13

⑯ Anmeldetag: 05.11.82

⑯ Priorität: 13.11.81 DE 3145141

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.05.83 Patentblatt 83/21

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑯ Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

⑯ Erfinder: Konrad, Günter, Dr.
Feuerbachweg 12
D-4010 Hilden(DE)

⑯ Erfinder: Maak, Norbert, Dr.
Liebigstrasse 18
D-4040 Neuss(DE)

⑯ Haarfärbemittel.

⑯ Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationshaarfarbstoffen mit einem Gehalt an 2,6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponenten enthalten als Kupplersubstanz mindestens eine Verbindung aus der Gruppe α -Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthelin, m-Aminophenol und N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylen diamin und ggf. weitere übliche Entwickler- und Kupplersubstanzen sowie ggf. übliche direkt ziehende Farbstoffe, wobei 0,2-5 (1 - 3) Gew.-% an Entwickler/Kuppler-Kombination eingesetzt werden. Die erzielbaren tiefblauen bis schwarzblauen Haarfärbungen erledigen durch Einwirkung von Dauerwellenpräparaten auf Basis von Thioglykolat oder Sulfit keine Farbveränderung ins Grünstichige.

0079540
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. J. / To

Henkelstraße 67
4000 Düsseldorf, den 10. November 1981

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6421 EP

"Haarfärbemittel"

5 Gegenstand der Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren, welche als Entwicklerkomponente 2,6-Dichlor-4-aminophenol enthalten und die durch Einwirkung von Dauerwellpräparaten auf Basis von Thioglycolat oder Sulfit keine Farbveränderung erleiden.

10 Für das Färben von Haaren werden bevorzugt sogenannte Oxidationsfarben verwendet, die durch oxidative Kupplung einer Entwicklerkomponente mit einer Kupplerkomponente entstehen, da diese meist sehr intensive Farben mit befriedigenden Echtheitseigenschaften ergeben. Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise Stickstoffbasen, wie z.B. p-Phenylendiaminderivate, Diamino-15 pyridine, 4-Aminopyrazolon-derivate, heterocyclische Hydrazone oder Tetraaminopyrimidine verwendet. Als sogenannte Kupplerkomponenten werden m-Phenylendiaminderivate, Phenole, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone genannt. Gute Oxidationshaarfarben müssen in 20 erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen:

Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit den jeweiligen Entwickler- bzw. Kupplerkomponenten die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden.

...

Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen und sollen darüber hinaus in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Weiterhin ist von Bedeutung, daß auf dem zu färbenden Haar möglichst kräftige und den natürlichen Haarfarbnuancen weitgehend entsprechende Farbtöne erhalten werden. Ferner kommt der allgemeinen Stabilität der gebildeten Farbstoffe sowie deren Lichtechtheit, Waschechtheit und Thermostabilität ganz besondere Bedeutung zu, um Farbverschiebungen von der ursprünglichen Nuance oder gar Farbumschläge in andere Farbtöne zu vermeiden.

Die vorgenannten Voraussetzungen werden von Oxidationshaarfarben mit 2,6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente weitgehend erfüllt. 2,6-Dichlor-4-aminophenol ist als Entwicklerkomponente von besonderem Wert, da sich mit zahlreichen bekannten Kupplerkomponenten Farbtöne von großem Nuancenumfang und hoher Brillanz herstellen lassen. Die Erzeugung blauer Farbtöne ist vor allem zur Durchführung dunkler bis schwarzer Haarfärbungen von besonderer Wichtigkeit.

Die Verwendung von 2,6-Dichlor-4-aminophenol als Entwickler für Oxidationsfarbstoffe ist aus der deutschen Patentschrift Nr. 377 288 bekannt. Dort wird ein Verfahren zur Färbung von Pelzen und Haaren unter Verwendung von 4-Aminophenolen als Entwickler und 2,4-Diaminophenolettern, z.B. 2,4-Diaminoanisol als Kuppler vorgeschlagen. Leider ist dieses Verfahren zum Färben von menschlichen Haaren wenig geeignet, denn es hat sich gezeigt, daß die auf diese Weise erhaltenen blauen bis

...

schwarzvioletten Färbungen sich unter der Einwirkung von Dauerwellpräparaten, in welchen starke Reduktionsmittel, wie z.B. Thioglycolat, enthalten sind, grün verfärben. Aber auch zahlreiche sonst übliche Kuppler-
5 substanzen, wie z.B. m-Phenyldiamin oder 2.4-Dimethyl-m-phenyldiamin ergeben mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol blaue Färbungen, die bei der Einwirkung von Thioglycolat-Lösung nicht nur verblassen, sondern nach grün umschlagen.

10 Es stellte sich daher die Aufgabe, geeignete Kupplerkomponenten aufzufinden, die sowohl alle vorgenannten Voraussetzungen in optimaler Weise erfüllen als auch mit 2.6-Dichlor-4-Aminophenol als Entwickler zu blauen Farbstoffen führen, die unter der Einwirkung von alkalischen Thioglycolatlösungen auf das gefärbte Haar allenfalls zu einer Farbaufhellung, nicht aber zu einer 15 Grünverfärbung führen.

20 Es wurde nun gefunden, daß man zu Oxidationshaarfarben mit einem Gehalt an 2.6-Dichlor-4-aminophenol gelangt, welche den gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße gerecht werden, wenn man als Kupplerkomponenten mindestens eine Verbindung aus der Gruppe α -Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N.N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenyldiamin verwendet. Solche 25 Oxidationshaarfarben ergeben intensive tiefblaue bis schwarzblaue Färbungen auf dem Haar, die unter dem Einfluß von Dauerwellpräparaten auf Basis von Thioglycolat zwar in Richtung blaugrau verblassen, nicht aber sich grünstichtig verfärben. Die erfindungsgemäß einzusetzen-

...

- 4 -

den Kupplersubstanzen sind literaturbekannte Verbindungen, deren Verwendung als Kuppler für Oxidationsfarben ebenfalls ansich bekannt ist. Oxidationshaarfarben auf Basis von 2.6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente und wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe α -Naphthol, 1.5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N.N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylen-diamin lassen sich auch mit anderen sonst üblichen Entwickler- und Kupplersubstanzen zu zahlreichen Farbnuancen kombinieren, wobei die Verwendung solcher, mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol blau kuppelnder Verbindungen, die nicht der erfinderischen Auswahl angehören, vermieden werden sollte, da dann mit unerwünschten Farbänderungen durch die Dauerwellbehandlung zu rechnen ist. Geeignete, mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol zu braunen Farbnuancen kuppelnde Verbindungen sind z.B. Resorcin und 4-Chlorresorcin. Andere geeignete Kuppler sind z.B. die mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol rot kuppelnden Verbindungen 5-Amino-2-methylphenol oder 1-Phenyl-3-acetamidopyrazolon-5.

Gegenstand der Erfindung sind daher Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationshaarfarbstoffen mit einem Gehalt an 2.6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente, die als Kupplerkomponente wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe α -Naphthol, 1.5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N.N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylen-diamin enthalten.

...

- 5 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbe-
mittel, die darüber hinaus weitere übliche Entwickler-
substanzen und übliche Kupplersubstanzen sowie gege-
benenfalls übliche direktziehende Farbstoffe enthalten.

5 Als weitere in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln
einzusetzende Entwicklerkomponenten sind primäre aroma-
tische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befind-
lichen funktionellen Gruppe wie p-Phenylendiamin, p-
Toluylendiamin, p-Aminophenol, N-Methyl-p-phenylendi-
10 amin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-2-
methyl-p-phenylendiamin, N-Ethyl-N-hydroxyethyl-p-
phenylendiamin, Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-hy-
droxy-ethylamino-p-phenylendiamin, Methoxy-p-phenylen-
diamin, 2,6-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-6-brom-
15 p-phenylendiamin, 2-Chlor-6-methyl-p-phenylendiamin,
6-Methoxy-3-methyl-p-phenylendiamin, andere Verbin-
dungen der genannten Art, die weiterhin eine oder meh-
rere funktionelle Gruppen wie OH-Gruppen, NH₂-Gruppen,
NHR-Gruppen, NR₂-Gruppen, wobei R einen Alkyl- oder
20 Hydroxyalkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen darstellt,
ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydra-
zonderivate wie 1-Methyl-pyrrolidon-(2)-hydrazon,
4-Aminopyrazolonderivate wie 4-Amino-1-phenyl-3-carb-
amoylpyrazolon-5, N-Butyl-N-sulfobutyl-p-phenylendi-
25 amin, Tetraaminopyrimidine wie 2,4,5,6-Tetraaminopyri-
midin, 4,5-Diamino-2,6-bismethylaminopyrimidin, 2,5-
Diamino-4-diethylamino-6-methylaminopyrimidin, 2,4,5-
Triamino-6-dimethylaminopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-
piperidinopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-anilino-pyrimi-
30 din, 2,4,5-Triamino-6-morpholinopyrimidin, 2,4,5-Tri-
amino-6-β-hydroxy-ethylamino-pyrimidin anzuführen.

...

- 6 -

Die als Entwicklerkomponenten oder Kupplerkomponenten in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln einzusetzenden aromatischen Amine können entweder als solche oder in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z.B. als Chloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate, Citrate eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, wenn die Kupplerkomponente in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß zum Einsatz gelangt.

Es ist ferner nicht erforderlich, daß die Entwicklerkomponente und die Kupplersubstanz einheitliche Produkte darstellen, vielmehr können sowohl die Entwicklerkomponente Gemische der erfindungsgemäß zu verwendenden Entwicklerverbindungen als auch die Kupplerkomponente Gemische der erfindungsgemäß einzusetzenden Kupplersubstanzen darstellen.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel gegebenenfalls übliche direktziehende Farbstoffe im Gemisch enthalten, falls dies zur Erzielung gewisser Farbnuancen erforderlich ist.

Die oxidative Kupplung, d.h. die Entwicklung der Färbung, kann grundsätzlich wie bei anderen Oxidations-

...

- 7 -

haarfarbstoffen auch, durch Luftsauerstoff erfolgen. Zweckmäßigerweise werden jedoch chemische Oxidationsmittel eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an 5 Harnstoff, Melamin und Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxid-anlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxiddisulfat in Betracht.

Die erfundungsgemäßen Haarfärbemittel werden für den Einsatz in entsprechende kosmetische Zubereitungen wie Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen eingearbeitet und unmittelbar vor der Anwendung auf dem Haar mit einem der genannten Oxidationsmittel versetzt. Die Konzentration derartiger färbisherischer Zubereitungen an Kuppler-Entwicklerkombination beträgt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 1 bis 3 Gewichtsprozent. Zur Herstellung von Cremes, Emulsionen oder Gelen werden die Farbstoffkomponenten mit den für derartige Präparationen üblichen Bestandteilen gemischt. Als solche zusätzlichen Bestandteile 15 sind z.B. Netz- oder Emulgiermittel vom anionischen oder nichtionogenen Typ wie Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Fettsäurealkanolamide, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettalkohole, Verdickungsmittel wie Methylcellulose, 20 Stärke, höhere Fettalkohole, Paraffinöl, Fettsäuren, ferner Parfümöl und Haarpflegemittel wie Pantothensäure und Cholesterin zu nennen. Die genannten Zusatzstoffe werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, wie z.B. Netz- und Emulgiermittel 25 in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung.

...

- 8 -

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann, unabhängig davon, ob es sich um eine Lösung, eine Emulsion, eine Creme oder ein Gel handelt, im schwach sauren, neutralen oder insbesondere alkalischen Milieu bei einem pH-Wert von 8 bis 10 erfolgen.
5 Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40°C. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färbenden Haar durch Spülen entfernt. Hernach wird 10 das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

- 9 -

B e i s p i e l e

In den folgenden Beispielen wurde als Entwicklersubstanz 2.6-Dichlor-4-aminophenol eingesetzt.

5 Als Kuppler für die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel wurden eingesetzt:

K 1 : α -Naphthol

K 2 : 1.5-Dihydroxynaphthalin

K 3 : m-Aminophenol

10 K 4 : N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylen-diamin

Zum Vergleich wurden die folgenden nicht erfindungsgemäßen Blaukuppler eingesetzt:

K 5 : 2.4-Diaminoanisol

K 6 : 2.4-Diaminophenetol

15 K 7 : 2.4-Diamino-butoxybenzol

K 8 : m-Phenyldiamin

K 9 : 2.4-Dimethyl-m-Phenyldiamin

...

- 10 -

Die Haarfärbemittel wurden in Form einer Crememulsion eingesetzt. Dabei wurden in eine Emulsion aus

10 Gewichtsteilen Fettalkoholen der Kettenlänge

$C_{12}-C_{18}$,

5 10 Gewichtsteilen Fettalkoholsulfat (Natriumsalz)

der Kettenlänge $C_{12}-C_{18}$,

75 Gewichtsteilen Wasser

jeweils 0,01 Mol der in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen

10 eingearbeitet. Danach wurde der pH-Wert der Emulsion mittels Ammoniak auf 9,5 eingestellt und die Emulsion mit Wasser auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt. Die oxidative Kupplung wurde mit 1 %iger Wasserstoffperoxid-

lösung als Oxidationsmittel durchgeführt, wobei zu

15 100 Gewichtsteilen der Emulsion 10 Gewichtsteile Wasserstoffperoxidlösung gegeben wurden. Die jeweilige Färbeccreme mit zusätzlichem Oxidationsmittel wurde auf zu 90 % ergrautes, nicht besonders vorbehandeltes Menschenhaar aufgetragen und dort 30 Minuten belassen.

20 Nach Beendigung des Färbevorganges wurde das Haar mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die dabei erhaltenen Färbungen sind nachstehender Tabelle zu entnehmen (vor Dauerwellbehandlung).

25 Die getrockneten, gefärbten Haarproben wurden anschließend mit einem marktüblichen Dauerwellpräparat,

...

- 11 -

5

10

welches 8 Gewichtsprozent Ammoniumthioglycolat, 5 Gewichtsprozent Ammoniumcarbonat, 6 Gewichtsprozent nichtionogenen Emulgator sowie freies Ammoniak in wässriger Lösung enthielt und einen pH-Wert von 8.8 aufwies, bei 27° C 30 Minuten lang behandelt. Danach wurden die Haarproben gewaschen und mit einer markt-üblichen wässrigen Fixierlösung, welche 3,5 Gewichtsprozent Kaliumbromat neben ca. 3 Gewichtsprozent Netz- und Emulgiermitteln enthielt, bei 20° C 10 Minuten lang behandelt.

Die durch diese Behandlung erzielte Verblässung bzw. Veränderung der Färbungen ist ebenfalls der Tabelle zu entnehmen (nach Dauerwellbehandlung).

...

- 12 -

T a b e l l e

Beispiel	Kuppler	vor Dauerwell-behandlung	nach Dauerwell-behandlung
1	K 1	tintenblau	graublau
5	K 2	blau	graublau
3	K 3	dunkelblau	graublau
4	K 4	blau	graublau
5	K 5	schwarzblau	mattgrün
6	K 6	schwarzblau	mattgrün
10	K 7	schwarzblau	mattgrün
8	K 8	schwarzblau	mattgrün
9	K 9	schwarzblau	mattgrün

...

- 13 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationshaarfarbstoffen mit einem Gehalt an 2,6-Dichlor-4-amino-phenol als Entwicklerkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß als Kupplerkomponente mindestens eine Verbindung aus der Gruppe α -Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylen-diamin enthalten ist.
2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt weiterer, üblicher Entwickler-substanzen und üblicher Kupplersubstanzen sowie gegebenenfalls üblicher direktziehender Farbstoffe.
3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Entwickler-Kuppler-Kombination von 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Mittel.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 079 540
A3

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **82110194.6**

⑮ Int. Cl.³: **A 61 K 7/13**

⑭ Anmeldetag: **05.11.82**

⑯ Priorität: **13.11.81 DE 3145141**

⑰ Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Hofthausen(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.05.83 Patentblatt 83/21

⑰ Erfinder: **Konrad, Günter, Dr.**
Feuerbachweg 12
D-4010 Hilden(DE)

⑯ Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: **09.11.83**

⑰ Erfinder: **Maak, Norbert, Dr.**
Liebigstrasse 18
D-4040 Neuss(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑯ Haarfärbemittel.

⑯ Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationshaarfarbstoffen mit einem Gehalt an 2,6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente enthalten als Kupplersubstanz mindestens eine Verbindung aus der Gruppe α -Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylenediamin und ggf. weitere übliche Entwickler- und Kupplersubstanzen sowie ggf. übliche direkt ziehende Farbstoffe, wobei 0,2 - 5 (1 - 3) Gew.-% an Entwickler/Kuppler-Kombination eingesetzt werden. Die erzielbaren tiefblauen bis schwarzblauen Haarfärbungen erleiden durch Einwirkung von Dauerwellpräparaten auf Basis von Thioglykolat oder Sulfit keine Farbveränderung ins Grünstichige.

EP 0 079 540 A3



EP 82 11 0194

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)		
D, Y	DE-A- 377 288 (AGFA) * Insgesamt *	1-3	A 61 K 7/13		
Y	--- DE-A-1 907 322 (THERACHEMIE) * Seite 1, Zeilen 1-4; Seite 5, Zeilen 6-22 *	1-3			
Y	--- EP-A-0 002 828 (HENKEL) * Seite 2, Zeile 17 - Seite 6, Zeile 25; Ansprüche *	1-3			
-----			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)		
			A 61 K 7/00 D 06 P 3/00		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.					
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 28-07-1983	Prüfer BENZ K. F.			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
A : technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung					
P : Zwischenliteratur	B : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument				
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze					